

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-090930

(43)Date of publication of application : 31.03.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 10-259903

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 14.09.1998

(72)Inventor : FUJIWARA SHOZO  
YAMAMOTO NORIHIRO  
SUGIMOTO TOYOJI

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE THEREOF

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery having a high coefficient discharge characteristic and excellent cycle characteristic by using graphite powder capable of repeating intercalation and deintercalation of Li ions and having a ratio of the mean thickness to the mean diameter, a ratio of the particle diameters at the time of specified volume fractions and a volume content ratio of the specified particle diameter in a specified range for negative electrode.

SOLUTION: Graphite powder having the ratio T/D of the mean thickness T to the mean diameter D at 0.065-1, the ratio D10/D90 of the particle diameter D10 at the time of volume fraction 10% and the particle diameter D90 at the time of volume fraction 90% at 0.2-0.5, and the volume content ratio of the particles having a particle diameter at 4  $\mu$ m or less at 4% or less is used. Desirably, the graphite powder having the mean particle diameter at 10-35  $\mu$ m, the specific surface area by the BET method at 1.0-5.0 m<sup>2</sup>/g, the bulk density at 0.4-0.6 g/cc, and the tapping density at 0.6-1.0 g/cc is used, and a negative plate obtained by coating a collector with the paste mainly composed of this graphite powder is used, and a secondary battery having a mix density on the negative plate at 1.2-1.7 is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-90930

(P2000-90930A)

(43) 公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 4
4/04		4/04	A 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-259903

(22) 出願日 平成10年9月14日 (1998.9.14)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 藤原 昌三

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 山本 典博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその負極の製造法

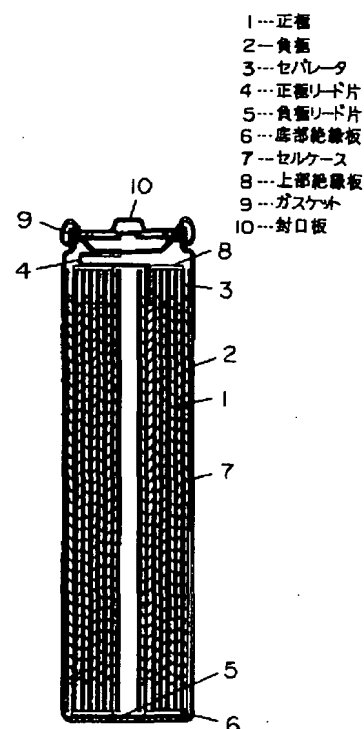
(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池のさらなる放電特性、寿命特性の改善と信頼性の改善を図る。

【解決手段】 ①平均厚みTと平均直径Dの比T/Dが、0.065～1

②体積分率10%時の粒径D10と、体積分率90%時の粒径D90の比D10/D90が、0.2～0.5

③4 μm以下の粒子の体積含有率が4%以下に規制した黒鉛粉末を負極材料として用いた非水電解質二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極とこれらの間に配されるセパレータを備え、前記負極は、充電および放電により、リチウムイオンがインターカレーションおよびデインターカレーションを可逆的に繰り返すことができ、以下の特性を示す黒鉛粉末を用いる非水電解質二次電池。

①平均厚み $T$ と平均直径 $D$ の比 $T/D$ が、 $0.065 \sim 1$

②体積分率10%時の粒径 $D_{10}$ と、体積分率90%時の粒径 $D_{90}$ の比 $D_{10}/D_{90}$ が、 $0.2 \sim 0.5$

③ $4 \mu\text{m}$ 以下の粒子の体積含有率が4%以下

【請求項2】 黒鉛粉末の平均粒径が $10 \sim 35 \mu\text{m}$ かつ、BET法による比表面積が $1.0 \sim 5.0 \text{m}^2/\text{g}$ である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 黒鉛粉末のかさ密度が $0.4 \text{g} \sim 0.6 \text{g/cc}$ かつ、タッピング密度が $0.6 \sim 1.0 \text{g/cc}$ である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 黒鉛粉末を主材料とするペーストを集電体上に塗布した負極板を用い、負極板上の合剤密度を $1.2 \sim 1.7$ にした請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 黒鉛粉末は、天然あるいは、人造黒鉛材料を核とし、その核の表面に炭素前駆体を被覆後、不活性ガス雰囲気下で $700 \sim 2800^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成し、炭素質物の表層を形成させた複層構造を有する請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 黒鉛粉末の平均厚み $T$ と平均直径 $D$ の比 $T/D$ が、 $0.065 \sim 1$ 、体積分率10%時の粒径 $D_{10}$ と、体積分率90%時の粒径 $D_{90}$ の比 $D_{10}/D_{90}$ が、 $0.2 \sim 0.5$ 、 $4 \mu\text{m}$ 以下の粒子の体積含有率が4%以下、平均粒径が $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、BET法による比表面積が $1.0 \sim 5.0 \text{m}^2/\text{g}$ 、かさ密度が $0.4 \text{g} \sim 0.6 \text{g/cc}$ 、タッピング密度が $0.6 \sim 1.0 \text{g/cc}$ の範囲となるよう、鱗状又は鱗片状黒鉛を粉碎、分級する工程と、得られた黒鉛粉末を合剤化し、この合剤を集電体上に塗布して、合剤密度を $1.2 \sim 1.7$ にした極板を得る非水電解質二次電池用負極の製造法。

【請求項7】 粉碎、分級後、天然あるいは人造黒鉛を核とし、この核の表面に炭素前駆体を被覆後、不活性ガス雰囲気下で $700^\circ\text{C} \sim 2800^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成し、前記核表面に炭素質物の表層を形成する請求項6記載の非水電解質二次電池用負極の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に係わり、特にリチウムイオン二次電池の負極用炭素材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】充電および放電により、リチウムイオンのインターカレーションおよびデインターカレーションを可逆的に繰り返すことができる炭素を負極材料に用いる、いわゆるリチウムイオン二次電池が提案されて、すでに実用化が成されている。

【0003】各種炭素材のうち、結晶性が高い天然黒鉛および人造黒鉛粉末が、実用電池での充放電特性に優れる事が分かっており、最近では黒鉛系粉末が負極材料の主流となりつつある。

【0004】そのなかにあつて、負極用黒鉛粉末の平均粒径が大きければ、高率(高負荷)での充放電特性および、低温における放電特性が劣る傾向がある。反対に、粉末の平均粒径を小さくすれば、これらの特性は向上するが、平均粒径を小さくし過ぎると、粉末の比表面積が相対的に大きくなり過ぎ、いわゆる不可逆容量(初充電により粉末中にインターカレートされたリチウムが安定化し、第1サイクル以降の放電に寄与できなくなる、負極表面上に皮膜を形成する等の現象に起因)が大きくなるなどの問題が生ずる。

【0005】この現象は高エネルギー密度化志向に対して致命的な欠点であるとともに、 $100^\circ\text{C}$ を越えるような高温下で電池を放置した場合、有機電解液中の溶媒を分解させて、エネルギーロスとなる自己放電反応を促進するだけでなく、セル内圧を高めて電解液の漏液を起こす恐れがあり、電池の信頼性を低下させる原因となる。

【0006】以上のことなどから、負極用黒鉛粉末には適切な比表面積および平均粒径が重要になることは容易に理解される。

【0007】このような観点から提案された発明が例えば、特開平6-295725号公報において、BET法による比表面積が $1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、かつ、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下、および粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率の少なくとも一方が10%以下である黒鉛粉末を使用することが開示されている。また、特開平5-307959号公報において比表面積が $20 \text{m}^2/\text{g}$ 以下で、核となる炭素質物の $1/2$ 以下の比表面積を有する多層炭素質物を使用することが開示されている。さらに、これらの粉末物性を規定する大きな要素の1つとして、黒鉛粉末の形状が考えられ、このような観点から提案された発明が例えば、特開平9-147862号公報において、鱗片状黒鉛のアスペクト比(長軸方向と短軸方向の長さの比)を3以上と規定し、かつアスペクト比が $1 \sim 2$ の球状カーボンと混合して、使用することが開示されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】前述した発明は、リチウムイオン二次電池の高率での充放電特性および低温時の放電特性の向上に極めて効果的であるだけでなく、サイクル初期に決定づけられる不可逆容量の低減に効果的であった。しかし、充放電サイクルを繰り返す長期の信頼性に対しては、不十分であり課題を有していた。

【0009】本発明は、リチウム二次電池のさらなる放電特性の改善とサイクル寿命特性の改善を図ることをその目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】前述したリチウムイオン

二次電池における課題を解決するために、本発明は、

①平均厚み $T$ と平均直径 $D$ の比 $T/D$ が、 $0.065 \sim 1$

②体積分率10%時の粒径 $D_{10}$ と、体積分率90%時の粒径 $D_{90}$ の比 $D_{10}/D_{90}$ が、 $0.2 \sim 0.5$

③ $4 \mu\text{m}$ 以下の粒子の体積含有率が4%以下に規制した黒鉛粉末を負極材料として用いることにより、優れた高率放電特性および低温における放電特性を確保した上で、極めて小さい不可逆容量、優れたサイクル特性を有する非水電解質二次電池の実現を可能にしたものである。

【0011】更に、黒鉛粉末の比表面積を制御するため、天然あるいは、人造黒鉛材料を核とし、その核の表面に炭素前駆体を被覆後、高温で焼成し、炭素質物の表層を形成させた複層構造をとることが、より効果的である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、正極と負極とこれらの間に配されるセパレータを備え、前記負極は、充電および放電により、リチウムイオンがインターカレーションおよびデインターカレーションを可逆的に繰り返すことができ、

①平均厚み $T$ と平均直径 $D$ の比 $T/D$ が、 $0.065 \sim 1$

②体積分率10%時の粒径 $D_{10}$ と、体積分率90%時の粒径 $D_{90}$ の比 $D_{10}/D_{90}$ が、 $0.2 \sim 0.5$

③ $4 \mu\text{m}$ 以下の粒子の体積含有率が4%以下に規制した黒鉛粉末を負極材料として用いた非水電解質二次電池とするものである。

【0013】更に、本発明の1つの目的である、黒鉛粉末の比表面積を制御するため、実施形態の一つとして、天然あるいは、人造黒鉛材料を核とし、その核の表面に炭素前駆体を被覆後、不活性ガス雰囲気下で $700 \sim 2800^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成し、炭素質物の表層を形成させた複層構造をとることが、より効果的である。この複層構造の炭素質粉末中の炭素質物の割合は $0.1 \sim 50$ 重量%、特に好ましくは $2 \sim 10$ 重量%となるように調整する。

【0014】このようにして、得られた炭素質粉末をバインダーや各種添加剤とともに混合し、銅やニッケル等の集電体上に塗布や圧着などの方法により電極として使用できるよう成形する。その後、平板プレスやロールプレス等で圧延することにより、電極上の活物質層の密度（以下極板密度と呼ぶ）を調整する。この時、極板密度を $1.2 \sim 1.7$ とすることにより、より好ましくは $1.3 \sim 1.6$ とすることにより電池の低温放電時や高効率放電時の電池容量を低下させることなく、電池の単位体積当たりの容量を最大限引き出すことができるようになる。

【0015】このようにして作成した負極と通常使用されるリチウムイオン電池用の金属カルコゲナイド系正

極、及びカーボネート系溶媒を主体とする有機電解液を組み合わせ構成した電池は、容量が大きく、初期サイクルに認められる不可逆容量が小さく、高温下での放置における電池の保存性および信頼性が高く、高率放電特性および、低温における放電特性に極めて優れる。ただし、本発明は、負極に係わるものであって、それ以外の正極、電解液等の電池構成上必要な部材の選択については何ら制約を設けるものではない。

【0016】以下、本発明の実施形態について、図表を用いて説明する。

【0017】

【実施例】まず、炭素粉末物性の測定方法について、説明する。

【0018】（測定法）

（1）体積基準平均粒径（ $D_{50}$ ）、体積分率10%時の粒径 $D_{10}$ と、体積分率90%時の粒径 $D_{90}$ 、及び $4 \mu\text{m}$ 以下の粒子の体積含有率の測定

界面活性剤にポリオキシエチレン（20）ソルピタンモノラウレート（20）の2vol%水溶液を約1cc用い、これを予め炭素質粉末に混合し、しかる後にイオン交換水を分散媒として、堀場製作所社製レーザー回折式粒度分布計「LA-700」にて、体積基準平均粒径 $D_{50}$ （メジアン）及び、当該測定値を得た。

【0019】（2）タッピング密度

（株）セイシン企業社製粉体密度測定器「タップデンサーKYT-3000」を用い、サンプルが透過する節には、目開き $300 \mu\text{m}$ の節を使用し、20ccのタッピングセルに粉末を落下させ、セルが満杯に充填された後、ストローク長10mmのタッピングを1000回行って、その時のタッピング密度を測定した。

【0020】（3）BET比表面積測定

大倉理研社製AMS-8000を用い、予備乾燥として $350^\circ\text{C}$ に加熱し、15分間窒素ガスを流した後、窒素ガス吸着による相対圧0.3におけるBET1点法によって測定した。

【0021】（4）炭素粉末の平均厚み $T$ と平均直径 $D$ の測定

黒鉛粉末を金型を用い加圧成形した後、成型体を加圧方向と平行に切断した面のSEM像を得、炭素粉末の厚さ方向の値、長さ方向（直径）の値を100個以上測定し、その平均値を求めた。

【0022】（実施例1）（表1）に示す炭素粉末（試料No.1～9）を負極材料に用いて、円筒形セルを作製し、低温における高率放電特性、充放電サイクル特性、不可逆容量を測定した。

【0023】

【表1】

	試料名	電極材	電極材	電極材	電極材	電極材	電池性能									
							ESD	D10	D50	D10/D50	1μm以下割合	負極容量	負極D	1/D	比表面積	バネ力
本発明	1	人造黒鉛	フィルム	KSナノイ	通常炭粉、固力分量	18	11	47	0.234	2.1	2.2	17	0.128	4.1	0.65	
	2	人造黒鉛	フィルム	KSナノイ	通常炭粉、固力	18	10	45	0.222	1.8	1.2	18	0.057	4.7	0.67	
	3	人造黒鉛	フィルム	KSナノイ	通常炭粉、固力分量	26	13	60	0.217	1.2	1.8	24	0.055	4.2	0.71	
	4	人造黒鉛	フィルム	KSナノイ	通常炭粉、固力分量	25	15	45	0.333	2.1	3	26	0.115	4	0.72	
	5	人造黒鉛	フィルム	KSナノイ	通常炭粉、固力	23	19	29	0.47	1.8	7	32	0.219	4.1	0.62	
	6	天然黒鉛	日本製炭	KSナノイ	通常炭粉、固力	21	12	43	0.279	1.4	5	29	0.172	4.3	0.69	
比較例	7	人造黒鉛	フィルム	KSナノイ	通常炭粉、固力分量	20	8	43	0.163	1.7	1.7	19	0.089	4.3	0.59	
	8	人造黒鉛	フィルム	KSナノイ	通常炭粉、固力	27	13	45	0.283	1.1	1.9	28	0.090	4.5	0.61	
	9	天然黒鉛	日本製炭	KSナノイ	通常炭粉、固力分量	27	12	43	0.279	1.9	1.6	28	0.087	4.3	0.56	

【0024】図1に渦巻状電極群構成の円筒形セルの断面図を示す。図1において、帯状の正極1と負極2とを微孔性ポリエチレン膜からなるセパレータ3を介して渦巻状に巻回して電極群が構成される。

【0025】正極1は活物質材料のリチウムとコバルトとの複合酸化物であるLiCoO<sub>2</sub>と導電材のカーボンブラックと結着剤のポリ四フッ化エチレン (PTFE) とを重量比で100 : 3 : 10の割合で混合したペーストを集電体であるアルミニウム箔の両面に塗着、乾燥後ロールプレスし、所定寸法に裁断したものである。なお、結着剤のPTFEはディスパージョン溶液のものをを用いた。正極1のアルミニウム箔には、正極リード片4がスポット溶接されている。

【0026】負極2は供試炭素粉末にアクリル系結着剤溶液を加えて混合したペーストを集電体である銅箔の両面に塗着、乾燥しその後、ロールプレスし、所定の寸法に裁断したものである。負極2の銅箔には負極リード片5がスポット溶接されている。巻回した電極群の下面に底部絶縁板6を装着して、ニッケル鉄鋼板製のセルケース7内に収容した後、負極リード片5をセルケース7の内底面にスポット溶接する。その後電極群上に上部絶縁板8を載置してからセルケース7の閉口部の所定位置に溝入れし、所定量の非水電解液を注入、合浸させる。非水電解液としてはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1 : 1の混合溶液に六フッ化リン酸リチウムを1mol/lの濃度に溶解させた有機電解液を用いた。その後、周縁にガasket9が熔着された封口板9の内底面に正極リード片4をスポット溶接する。封口板10をセルケース7の開口部にガasket9を介して放め込んで、セルケース7の上縁を内方向にカールして封口すればセルは

完成する。

【0027】各セルの放電容量は負極容量で規制されるようにし、種類にかかわらず各セルの負極用炭素粉末重量を同じにした。他の部品材料の使用量、作製方法は全く同じにして負極用炭素粉末の比較ができるようにした。

【0028】9種類の負極用炭素粉末を用いたセルA～I各5セルについて、20℃ですべてのセルを100mA (1/5C) 定電流で各セルの端子電圧が4. 2Vに達するまで充電した後、100mA (1/5C) 定電流で2. 75Vまで放電して、1/5C放電容量を求めた。その後、同様に充電した後500mA (1C) 定電流で2. 75Vまで放電して、1C放電容量を求めた。次いで、20℃で充電した後、-20℃で24時間放置し、同じ-20℃で1C放電容量を求めた。

【0029】サイクル試験の場合、20℃で100mA (1/5C) 定電流で電池の端子電圧が4. 2Vに達するまで充電した後、500mA (1C) 定電流で2. 75Vまで放電するパターンを繰り返し行い、初期容量が50%まで低下した時点とその電池における充放電サイクル可能数とした。

【0030】不可逆容量に関しては、A～Iを各5セル別途作成し、20℃で100mA (1/5C) 定電流で各セルの端子電圧が4. 2Vに達するまで充電した後、100mA (1/5C) 定電流で2. 75Vまで放電して、1/5C放電容量を求める操作を5回繰り返し、5回分の全充電可能容量から全放電可能容量を差し引き、5で除算し更に、個々の電極の炭素重量で除算した値を不可逆容量とした。評価結果を(表2)に示す。

【0031】

【表2】

						電圧										電流										総電圧	総電流
						D90	D50	D10	D40/D90	平均径	標準偏差	形状係数	比表面積	比容積	比重量	D90	D50	D10	D40/D90	平均径	標準偏差	形状係数	比表面積	比容積	比重量		
本発明	J	1	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	K	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	L	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	M	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	N	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	O	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
比較例	P	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	Q	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	R	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100

【0032】（表2）の結果から、本発明の電池J～Oは、高率放電、特に低温での放電特性に優れていることがわかった。また、充放電サイクル特性、不可逆容量の点においても従来例より、改善されている事が分かる。

【0033】電極の充放電反応性を決定する大きな要因の1つとして、電解液と黒鉛粒子の相互的な作用が挙げられる。具体的には、電極反応上、粒子間には、電解液が多い方が好ましい。

【0034】本発明のように、粒度分布、個々の粒子形状を適正化する事、具体的にはD90とD10との比を規定する事による粒径分布の規制、4 $\mu$ m以下の微粉量の規制、かつ、個々の粒子の厚み、直径を規制する事により、電解液が黒鉛粒子間に浸透し易くなり、黒鉛粒子と電解液との関係を最適化し、電極反応性が改善されていると考えられる。これにより、高率での放電特性、低温特性が改善されることが考えられる。また、本発明の電池J～Oにおいては、電極反応（充放電効率）が改善される事により、サイクル寿命特性は向上し、また負極表面上での電解液の分解による皮膜形成等の副反応が相対的に減少するため、不可逆容量は、減少するものと考えられた。

【0035】我々の研究から、この副反応、例えば不可

逆容量の原因のひとつである、電解液の分解などは主に個々の粒子の比表面積が関与している事が分かっている。従って、個々の粒子の比表面積は充放電の反応性を低下させない範囲で、できるだけ下げの方が、より好ましいと考えられた。そこで、個々の黒鉛粒子の比表面積を下げる実施例を次に示す。

【0036】（実施例2）実施例1で評価した負極用炭素粉末（試料No.1～9）をそれぞれ核として、ナフサ分解時に得られる石油系タールピッチを炭素前駆体として用いて炭素化後5重量%になるよう被覆後、不活性ガス気流（Ar、N<sub>2</sub>等）の下、最終的に1200℃で熱処理した。その後、室温まで冷却後、粉碎機を用いて解砕し、一定の粒径分布をもった炭素系複合粉末を得た。こうして核の表面上に新しい炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末（試料No.10～18）を作成し、負極用供試粉末とした。

【0037】実施例1と同様に、試料No.10～18の評価用の電池を各5セル作製し（J～R）、同様の電池性能を測定した。その結果をまとめて（表3）に示す。

【0038】

【表3】

						電圧										電流										総電圧	総電流
						D90	D50	D10	D40/D90	平均径	標準偏差	形状係数	比表面積	比容積	比重量	D90	D50	D10	D40/D90	平均径	標準偏差	形状係数	比表面積	比容積	比重量		
本発明	J	1	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	K	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	L	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	M	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	N	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	O	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
比較例	P	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	Q	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100
	R	11	1	1	1	11	11	11	0.73	11	12	17	0.19	41	0.15	50	53	60	70	75	80	85	90	95	100	100	100

【0039】（表3）から、複層構造の炭素質粉末とすることによる1/5Cには、大きな変化は見られなかったが、1C放電容量、-20℃1C放電容量においては、改善効果が認められた。これは、複層化する際に石油系タールピッチを用いているが、これによる結着効果により、特に微粉同士、微粉と大きな粒子が結び付けられ、形状が厚み方向に大きくなり、黒鉛粒子の形状による改善効

果が更に発揮されていると考えられた。これは、4 $\mu$ m以下の微粉量の低減や、T/D比の改善からも推察される。更に、電極反応性が改善される事により、寿命特性が改善されている事も分かる。

【0040】また、不可逆容量に関しても改善された。これは、複層化する事により、核となる黒鉛粒子の比表面積が低減され、不要な副反応が低減されているものと

考えられた。

【0041】さらには、黒鉛試料No18、電池Rのように、この複層化処理により、T/D比などの粉体物性が最適化され、本発明必須の物性を示すものは、特性的に本発明のレベルまで改善が成される事もわかった。

【0042】以上のように、本発明の効果を得るため、負極用黒鉛粒子は、以下のものを用いる。

【0043】①平均厚みTと平均直径Dの比T/Dが、0.065～1

②体積分率10%時の粒径D10と、体積分率90%時の粒径D90の比D10/D90が、0.2～0.5

③4 $\mu$ m以下の粒子の体積含有率が4%以下

上記①～③の特性を有する黒鉛粒子は高純度で、かつ高結晶性の天然又は人造の鱗状又は鱗片状黒鉛を角取りの粉碎や割断的粉碎、球状化粉碎後、節分けの過程で黒鉛粉末の厚さが大きいもの、すなわち鱗片状粒子のなかでも、球形に近いものを集め、かつ粒度分布の幅と特性上好ましくない4 $\mu$ m以下の粒子数を規制することにより、比表面積を増大させず、極板構成上好ましい、高タッピング密度(0.6以上)の粒子を得ることができる。

【0044】この時、粒子の形状を示す形状ファクターとして、平均厚みTと平均直径Dの比T/Dが、0.065～1の範囲である、ある程度厚みを有する、球状に近いものが良い。

【0045】このような粒子を得る一例として、流体エネルギー粉碎機により、鱗片状黒鉛粒子を微粉碎する過程で、角取りしてディスク状またはタブレット状粒子に粉碎後、節分けする方法等があげられるが、上記①～③の物性を示す黒鉛粒子であれば、作成方法に特に限定されるものではない。

【0046】上記、黒鉛粉末の平均粒径が10～35 $\mu$ mが好ましく、かつ、BET法による比表面積が1.0～5.0m<sup>2</sup>/gである事が好ましい。

【0047】黒鉛粉末のかさ密度は、0.4～0.6g/ccかつ、タッピング密度が0.6～1.0g/ccである事が好ましい。

【0048】黒鉛粉末は、①広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が3.37Å未満、かつc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が少なくとも1000Å以上、②アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する1360cm<sup>-1</sup>のピーク強度比であるR値が0.3以下、かつ1580cm<sup>-1</sup>ピークの半値幅が24cm<sup>-1</sup>以下である事が好ましい。

【0049】X線回折に関しては、試料に対して約15%のX線標準高純度シリコン粉末を加えて混合し、試料セルに詰め、グラフアイトモノクロメーターで単色化したCuK $\alpha$ 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって、広角X線回折曲線を測定、得られた広角X線回折曲線を学振法に基づき、解析している。

【0050】ラマン測定に関しては、日本分光社製NR-

1800を用い、波長514.5nmのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580cm<sup>-1</sup>の付近のピークPAの強度IA、1360cm<sup>-1</sup>の範囲のピークPBの強度IBを測定し、その強度の比R=IB/IAを測定、評価している。この時、1580cm<sup>-1</sup>の付近のピークPAの半値幅を波数(cm<sup>-1</sup>)を単位として求めた。試料の調製にあたっては、粉末状態のものを自然落下によりセルに充填し、セル内のサンプル表面にレーザー光を照射しながら、セルをレーザー光と垂直な面内で回転させて測定を行った。

【0051】リチウムイオンがインターカレーションされて生成する層間化合物のC<sub>6</sub>Liを基準にした炭素1g当たりの容量の理論値は372mA/gであるが、このようにして選定した黒鉛粒子は、充放電レートを0.2mA/cm<sup>2</sup>とした、リチウム金属対極を用いた半電池による電気容量測定を行い、比容量が330mAh/g以上、より好ましくは350mAh/g以上と上記理論容量に近ければ近いものほど好適に用いられる。

【0052】また、本発明の1つの目的である、黒鉛粉末の比表面積を制御するため、天然あるいは、人造黒鉛材料を核とし、その核の表面に炭素前駆体を被覆後、不活性ガス雰囲気下で700～2800℃の温度範囲で焼成し、炭素質物の表層を形成させた複層構造をとることが、より効果的である。本願発明のかかる複層炭素質物を得るための製造工程は以下の4工程に分けられる。

【0053】第1工程

黒鉛粒子と炭素前駆体、更に必要に応じて溶媒とを種々の市販の混合機や混練機等を用いて混合し、混合物を得る工程。

【0054】第2工程

必要に応じ、前記混合物を攪拌しながら加熱し、溶媒を除去した中間物質を得る工程。

【0055】第3工程

前記混合物又は中間物質を、窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で700℃以上2800℃以下に加熱し、炭素化物質を得る工程。

【0056】第4工程

前記炭素化物質を必要に応じて粉碎、解砕、分級処理など粉体加工する工程。これらの工程中、第2工程及び第4工程は場合によっては省略可能であり、第4工程は第3工程の前に行ってもいい。

【0057】また、第3工程の加熱処理条件としては、熱履歴温度条件が重要である。その温度下限は炭素前駆体の種類、その熱履歴によっても若干異なるが通常700℃以上、好ましくは900℃以上である。一方、上限温度は基本的に黒鉛粒子核の結晶構造を上回る構造秩序を有しない温度まで上げることができる。従って熱処理の上限温度としては、通常2800℃以下、好ましくは2000℃以下、更に好ましくは1500℃以下が好ましい範囲である。このような熱処理条件において、昇温速度、冷却速度、

熱処理時間などは目的に応じて任意に設定する事ができる。また、比較的低温領域で熱処理した後、所定の温度に昇温する事もできる。なお、本工程に用いる反応機は回分式でも連続式でも又、一基でも複数基でよい。

【0058】ここで用いる炭素前駆体としてはまず、液相で炭素化を進行させる有機物として、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ、石炭液化油等の石炭系重質油、アスファルテン等の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するナフサタール等分解系重質油等の石油系重質油、分解系重質油を熱処理することで得られる、エチレンタールピッチ、FCCデカントオイル、アシエランドピッチなど熱処理ピッチ等を用いることができる。

【0059】さらにポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等のビニル系高分子と3-メチルフェノールフォルムアルデヒド樹脂、3、5-ジメチルフェノールフォルムアルデヒド樹脂等の置換フェノール樹脂、アセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素環化合物、チオフェンなどのイオウ環化合物などの物質があげられる。

【0060】また、固相で炭素化を進行させる有機物としては、セルロースなどの天然高分子、ポリ塩化ビニリデンやポリアクリロニトリルなどの鎖状ビニル樹脂、ポリフェニレン等の芳香族系ポリマー、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等熱硬化性樹脂やフルフリルアルコールのような熱硬化性樹脂原料などがあげられる。これらの有機物を必要に応じて、適宜溶媒を選択して溶解希釈することにより、黒鉛粒子核の表面に付着させ、使用することができる。

【0061】なお、本実施例2において複層構造の炭素質粉末を得るために一例として、焼成温度を1300℃で実施したが、700℃～2800℃の温度範囲で、同様の粉末物性が得られ、本発明の同様の効果が見られた。また、複層構造の炭素質粉末は、核に用いた黒鉛粉末と新たに表層を形成させた炭素物質との重量比が95：5になるよう

に、核材料とピッチを混合し作製したが、これらの重量比が99：1～50：50の範囲で同様の物性が得られ、本発明の同様の効果が得られた。

【0062】このようにして、得られた炭素質粉末をバインダーや各種添加剤とともに混合し、鋼やニッケル等の集電体上に塗布や圧着などの方法により電極として使用できるよう成形する。その後、平板プレスやロールプレス等で圧延することにより、電極上の活物質層の密度（以下極板密度と呼ぶ）を調整する。この時、極板密度を1.2～1.7とすることにより、より好ましくは1.3～1.6とすることにより電池の低温放電時や高効率放電時の電池容量を低下させることなく、電池の単位体積当たりの容量を最大限引き出すことができるようになる。

【0063】また、実施例においては、非水電解質として有機電解液についてのみ説明したが、ポリマーなどの陽イオン伝導性固体電解液からなる二次電池に適用することを妨げるものではない。

【0064】

【発明の効果】以上のように本発明による負極用黒鉛粉末を使用することにより、優れた高率放電特性および低温における放電特性を確保した上で、極めて小さい可逆容量、優れたサイクル特性を有する非水電解質二次電池を提供できるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

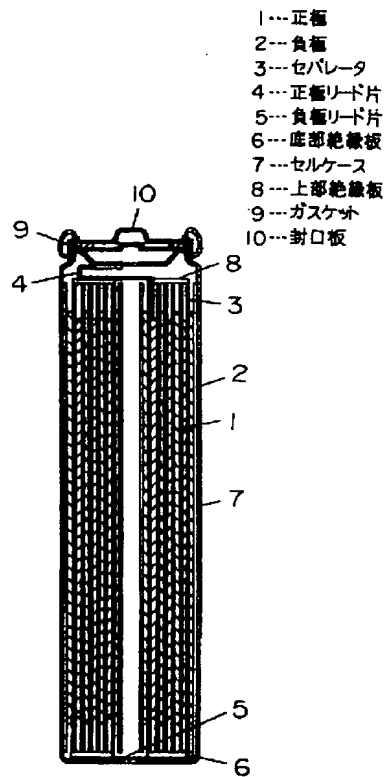
【図1】本発明の円筒形非水電解質二次電池の断面図

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極リード片
- 5 負極リード片
- 6 底部絶縁板
- 7 セルケース
- 8 上部絶縁板
- 9 ガスケット
- 10 封口板



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 杉本 豊次

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 4G046 EA05 EB04 EB06 EC02 EC05  
EC06  
5H003 AA00 AA01 AA04 BA00 BA01  
BA03 BA04 BB01 BB02 BC01  
BC05 BD01 BD02 BD03 BD05  
5H014 AA02 AA04 BB00 BB01 BB06  
BB08 EE08 HH01 HH06 HH08  
5H029 AJ00 AJ02 AJ05 AK03 AL06  
AL07 AM01 AM02 AM03 AM07  
BJ02 BJ14 CJ01 CJ02 CJ08  
CJ22 CJ28 DJ04 DJ07 DJ16  
DJ17 HJ04 HJ05 HJ07 HJ08  
HJ14